

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 19 OCT 2000	
WIPO	PCT

EP 00/08753

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

10/070843

Aktenzeichen: 199 43 104.3

Anmeldetag: 9. September 1999

Anmelder/Inhaber: Wacker-Chemie GmbH, München/DE

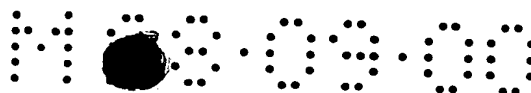
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Klebemitteln mit
verbesserter Adhäsion

IPC: C 09 J, C 08 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 11. September 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert



Verfahren zur Herstellung von Klebemitteln mit verbesserter Adhäsion

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kle-
5 bemitteln mit verbesserter Adhäsion sowie die Verwendung der
damit erhältlichen Klebemittel in Papier-, Verpackungs-, Holz-
und Textilklebstoffen sowie in Bauklebern.

10 Polyvinylalkohol-stabilisierte Vinylacetat-Ethylen-Copolymere
werden in Form deren wässrigen Dispersionen häufig zur Verkle-
bung von Papier bzw. Verpackungsmaterialien eingesetzt. Nach-
teilig ist allerdings, daß die Adhäsion zur Verklebung mit
Kunststoffoberflächen häufig nicht ausreichend ist. Für ge-
wöhnlich werden zur Verbesserung der Adhäsion weichmachende
15 Zusätze zugegeben, das Klebemittel mit Polyacrylatdispersion
modifiziert oder durch den Einbau von größeren Mengen Ethylen
in das Vinylacetat-Ethylen-Copolymere dessen Glasübergangstem-
peratur herabgesetzt. Nachteilig bei diesen Maßnahmen ist al-
lerdings die deutliche Verminderung der Kohäsion der Klebemit-
20 tel.

Aus der DE-A 19825052 ist bekannt, die Adhäsion von Klebemit-
teln auf der Basis von Polyvinylalkohol-stabilisierten Poly-
merdispersionen dadurch zu verbessern, daß Vinylester von al-
pha-verzweigten, tertiären Monocarbonsäuren mit 11 C-Atomen
copolymerisiert werden.

30 In der EP-A 385734 wird vorgeschlagen, zur Verbesserung der
Adhäsion an unpolaren Substanzen Klebemittel auf Basis von
Vinylacetat-Ethylen-Copolymerdispersionen einzusetzen, welche
in Gegenwart einer definierten Menge an teilverseiftem Po-
lyvinylalkohol und eines nichtionischen Polyoxyethylens mit
definiertem HLB-Wert hergestellt worden sind. Nachteilig ist,
daß nur eine geringfügige Verbesserung der Adhäsion bei
35 schlechterer Wärmestandfestigkeit erreicht wird.

In der JP-B 95/068504 werden Klebemittel beschrieben, welche
14 bis 30 Gew.-% nichtionogenen Emulgator, bezogen auf den Po-



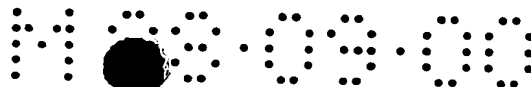
lymeranteil einer wäßrigen Polymerdispersion enthalten. Der gravierende Nachteil dieser Vorgehensweise ist, daß bei den großen Mengen an zugegebenen Emulgator die Abbindung und die Wärmestandfestigkeit drastisch verschlechtert werden.

5 Es bestand die Aufgabe, die Adhäsion von Klebemitteln, insbesondere auf der Basis von Polyvinylalkohol-stabilisierten Vinylacetat-Ethylen-Copolymeren, zu verbessern, ohne einen dramatischen Abfall der Kohäsion zu erhalten.

10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Klebemitteln mit verbesserter Adhäsion, in Form deren wässrigen Dispersionen oder in Wasser redispersgierbaren Dispersionspulver, durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten und verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, der Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit verzweigten und unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide, Diene und alpha-Olefine, in Gegenwart von Polyvinylalkohol und gegebenenfalls Trocknung der damit erhältlichen Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß nach Abschluß 15 der Polymerisation zu der Dispersion 0.3 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, ein oder mehrere Emulgatoren aus der Gruppe der anionischen, kationischen und nichtionischen Emulgatoren zugegeben werden.

Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9, 30 VeoVa10 (Handelsnamen der Fa. Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethyl-



hexylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

5 Bevorzugte Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Als Olefine bevorzugt sind Ethen und Propen. Bevorzugte Vinylaromaten sind Styrol, Methylstyrol, Vinyltoluol, insbesondere Styrol. Als Vinylhalogenid wird Vinylchlorid bevorzugt.

10 Gegebenenfalls können noch 0.05 bis 10.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Hilfsmonomere aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid, Methacrylamid; ethylenisch
15 ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamidopropansulfonat und N-Vinylpyrrolidon copolymerisiert werden.

Weitere Beispiele für Hilfsmonomere in den angegebenen Mengen sind nachvernetzende Comonomere wie Acrylamidoglykolsäure
20 (AGA), Methacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid (NMMA), N-Methylolallylcarbamate, Alkylether von N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid wie deren Isobutoxyether oder n-Butoxyether. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat. Bevorzugt werden die vernetzenden Comonomere in einer Menge von 0.1 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, eingesetzt.

30 Weitere Beispiele für Hilfsmonomere in den angegebenen Mengen sind hydrophobierende und anvernetzende Alkoxysilan-funktionelle Monomere wie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen-, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykoether- und Ethoxypropylenglykoether-Reste enthal-

35



ten sein können. Bevorzugt werden Vinyltriethoxysilan und gamma-Methacryloxypropyltriethoxysilan.

5 Die Polymerzusammensetzung wird im allgemeinen so gewählt, daß eine Glasübergangstemperatur T_g von -30°C bis $+40^\circ\text{C}$ resultiert. Die Glasübergangstemperatur T_g der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die T_g kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, wobei x_n für den Massebruch (Gew%/100) des Monomers n steht, und T_{gn} die Glasübergangstemperatur in Grad Kelvin des Homopolymers des Monomer n ist. T_g -Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 3rd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1989) aufgeführt.

10

15

Bevorzugte Monomerzusammensetzungen enthalten:

Vinylacetat, oder

20 Vinylacetat und Ethylen mit 40 bis 99 Gew.-% Vinylacetat und einem Ethylengehalt von 1 bis 60 Gew.-%; oder Ethylen und Vinylchlorid mit einem Ethylengehalt von 1 bis 40 Gew.-% und einem Vinylchlorid-Gehalt von 50 bis 90 Gew.-%;

oder

Vinylacetat und weitere Vinylester mit 30 bis 75 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierbarer Vinylester aus der Gruppe umfassend Vinyl Laurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 5 bis 11 C-Atomen, gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen; oder

30 Vinylacetat und Acrylsäureester mit 30 bis 90 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 60 Gew.-% Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen; oder

35 n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat; oder Methylmethacrylat und n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat; oder

Vinylchlorid und Acrylsäureester, insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat; oder

H 2 0 9 0 0

Styrol und Butadien mit einem Styrol-Gehalt von 10 bis 70 Gew.-%; oder

Styrol und Acrylsäureester wie n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat mit einem Styrol-Gehalt von jeweils 10 bis 70

5 Gew.-%.

Die Angaben in Gew.-% addieren sich dabei gegebenenfalls mit dem Anteil an den genannten Hilfsmonomeren auf 100 Gew.-% auf.

10 Am meisten bevorzugt wird die Copolymerisation von Vinylacetat und Ethylen mit 40 bis 99 Gew.-% Vinylacetat und einem Ethylengehalt von 1 bis 60 Gew.-%, wobei gegebenenfalls noch ein oder mehrere der genannten Hilfsmonomere copolymerisiert werden können.

15 Geeignete Emulgatoren sind anionische, kationische oder nicht-ionische Emulgatoren oder deren Gemische, beispielsweise:

1) Alkylsulfate, besonders solche mit einer Alkylkettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten.

20 2) Sulfonate, besonders Alkylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen im Alkylrest; gegebenenfalls können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert sein.

30 3) Phosphorsäureteilester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, besonders Alkyl- und Alkylarylphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im organischen Rest, Alkylether- und Alkyläryletherphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 1 bis 50 EO-Einheiten.

4) Alkylpolyglykoether bevorzugt mit 5 bis 40 EO-Einheiten und Alkylresten mit 8 bis 20 C-Atomen.

35 5) Alkylarylpolyglykoether bevorzugt mit 5 bis 40 EO-Einheiten und 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl- und Arylresten.

6) Ethylenoxid/Propylenoxid (EO/PO)-Blockcopolymere bevorzugt mit 5 bis 40 EO- bzw. PO-Einheiten.

H 2 2 0 9 . 0 0

Bevorzugt werden Alkylpolyglykoether, besonders bevorzugt mit 5 bis 40 EO-Einheiten und Alkylresten mit 8 bis 20 C-Atomen, Alkylarylpolyglykoether, besonders bevorzugt mit 5 bis 40 EO-Einheiten und 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl- und Arylresten, wie Nonylphenoethoxylate und Isotridecylethoxylate mit 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten. Ebenfalls bevorzugt werden Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen, Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen im Alkylrest, oder ethoxylierten Alkoholen.

10

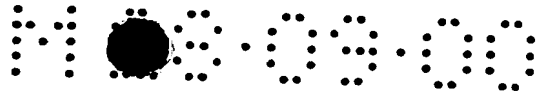
Die Herstellung nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren wird in herkömmlichen Reaktoren oder Druckreaktoren in einem Temperaturbereich von 30°C bis 120°C durchgeführt und mit den für die Emulsionspolymerisation üblicherweise eingesetzten Methoden eingeleitet. Im Falle der Copolymerisation von gasförmigen Monomeren wie Ethylen wird vorzugsweise bei einem Druck von 5 bis 85 bar(abs.) gearbeitet. Die Initiierung erfolgt mittels der gebräuchlichen, zumindest teilweise wasserlöslichen Radikalbildner, die vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 3.0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat, Wasserstoffperoxid, t-Butylperoxid, t-Butylhydroperoxid; Kaliumperoxodiphosphat, Azobisisobutyronitril. Gegebenenfalls können die genannten radikalischen Initiatoren auch in bekannter Weise mit 0.01 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Reduktionsmittel kombiniert werden. Geeignet sind zum Beispiel Alkaliformaldehydsulfoxylate und Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure. Bei der Redoxinitiierung werden dabei vorzugsweise eine oder beide Redox-Katalysator-komponenten während der Polymerisation dosiert.

20

30

35

Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart von Polyvinylalkohol als Schutzkolloid, im allgemeinen in einer Menge von 0.1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere. Bevorzugt werden teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Gehalt von 75 bis 95 Mol-%, Vinylalkoholeinheiten und einer Höppler-Viskosität von 3 bis 60 mPas (4 %-ige wässrige Lösung, Methode nach Höppler gemäß DIN.



53015), gegebenenfalls in Kombination mit vollverseiften Polyvinylalkoholen mit einem Hydrolysegrad von größer 95 Mol-%, vorzugsweise 98 bis 100 Mol-%.

- 5 Die Polymerisation wird bevorzugt ohne Emulgator durchgeführt. Es könne aber auch alle üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendeten Emulgatoren während der Polymerisation eingesetzt werden. Geeignete Emulgatoren sind die oben erwähnten anionischen, kationischen und nichtionischen Emulgatoren,
- 10 in den dafür üblichen Mengen von 0.1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren. Der für die Polymerisation gewünschte pH-Bereich, der im allgemeinen zwischen 2.5 und 10, vorzugsweise 3 und 8, liegt, kann in bekannter Weise durch Säuren, Basen und übliche Puffersalze, wie Alkaliphosphate
- 15 oder Alkalicarbonate, eingestellt werden. Zur Molekulargewichtseinstellung können bei der Polymerisation die üblicherweise verwendeten Regler, zum Beispiel Mercaptane, Aldehyde und Chlorkohlenwasserstoffe zugesetzt werden.
- 20 Die Polymerisation kann, unabhängig vom gewählten Polymerisationsverfahren, diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Verwendung von Saatlatices, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Der Festgehalt der so erhältlichen Dispersion beträgt 20 bis 75 %.
- 30 Nach Abschluß der Polymerisation werden 0.3 bis 3.0 Gew.-%, vorzugsweise 0.6 bis 1.5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, ein oder mehrere Emulgatoren aus der Gruppe der oben genannten anionischen, kationischen und nichtionischen Emulgatoren zugegeben.
- 35 Zur Herstellung von pulverförmigen Klebemitteln kann die mit Emulgator modifizierte, wässrige Dispersion anschließend getrocknet werden. Die Trocknung der Dispersion kann mittels Sprühtrocknung, Gefriertrocknung oder Wirbelschichttrocknung

H 2 3 0 9 0 0

erfolgen. Bevorzugt wird die Sprühtrocknung in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Bereich von 55°C bis 100°C, bevorzugt 65°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt.

Zur Sprühtrocknung wird die Dispersion des Polymerisats mit einem Festgehalt von vorzugsweise 20 % bis 75 % gemeinsam mit Schutzkolloiden als Verdüsungshilfe versprüht und getrocknet werden. Als Schutzkolloide können dabei beispielsweise teilweise verseifte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Stärken, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate eingesetzt werden. Bevorzugt werden bei diesem Verfahrensschritt 5 bis 20 Gew.-% Schutzkolloid, bezogen auf das Polymerisat, zugesetzt. Gegebenenfalls können noch Zusätze dem Polymerpulver zugegeben werden. Beispiele für Zusatzstoffe zur Modifizierung sind Antiblockmittel, Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher, Verfilmungshilfsmittel, Antischaummittel, Katalysatoren, Rheologiehilfsmittel, Verdickungsmittel und Haftmittel.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen und in Wasser redispersierbaren Redispersionspulver eignen sich als Klebemittel zum Verkleben unterschiedlicher Substrate; beispielsweise Holz, Pappe, Papier und Fasermaterialien. Besonders geeignet sind die Dispersionen und Pulver als Papierklebstoffe, Verpackungsklebstoffe, Buchbindeklebstoffe, Holzklebstoffe, Parkettklebstoffe, als Klebemittel für Fasermaterialien und als Klebemittel im Baubereich, beispielsweise Fliesenkleber.

Für diese Anwendungen können die Dispersionen bzw. Pulver mit den entsprechenden Zusatzstoffen modifiziert werden. Geeignete Zusatzstoffe sind Füllstoffe wie Kreide oder Gips. Weiter können Netzmittel, Dispergiermittel, Verdicker, Entschäumer und/oder Konservierungsstoffe zugegeben werden.

Überraschend ist die verbesserte Adhäsion der Klebstoffe auf unterschiedlichen Substraten, die bei nachträglichem Zu-



satz bereits sehr geringer Mengen an Emulgatoren beobachtet wird. Werden die Emulgatoren bereits während der Polymerisation der Polymerdispersion eingesetzt, so tritt dieser Effekt der Adhäsionsverbesserung in weit geringerem Ausmaß auf, und Abbindegeschwindigkeit und Kohäsion nehmen deutlich ab. Bei Einsatzmengen oberhalb 1.5 Gew.-% Emulgator, bezogen auf Dispersion, bleibt die Adhäsionssteigerung zwar erhalten, aber Abbindegeschwindigkeit und Kohäsion nehmen im Vergleich zur unmodifizierten Dispersion ab.

10

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Herstellung der Klebemitteldispersionen:

15

In einem Druckreaktor wurden 5 Gewichtsteile eines teilverseiften Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 90 Mol-%, 104 Gewichtsteile Wasser und 100 Gewichtsteile Vinylacetat vorgelegt. Es wurde auf 50°C aufgeheizt und Ethylen mit einem Druck von 50 bar aufgepreßt. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts wurde eine Lösung von 0.2 Gewichtsteilen Kaliumpersulfat in 5.8 Gewichtsteilen Wasser und eine Lösung von 0.1 Gewichtsteilen Ascorbinsäure in 5.8 Gewichtsteilen Wasser zudosiert. Nach Beendigung der Polymerisation resultierte eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 55 % und einer Copolymerzusammensetzung von 18 Gew.-% Ethylen und 82 Gew.-% Vinylacetat.

20

Die Klebemittel für die Beispiele 2 bis 10, und die Vergleichsbeispiele 11 und 15, wurden durch nachträgliche Zugabe von Emulgator in der in Tabelle 1 angegebenen Art und Menge (Gew.-% Emulgator bezogen auf Gesamtgewicht der Polymerdispersion), hergestellt.

30

Für die Klebemittel der Vergleichsbeispiele 12 bis 14 wurden die angegebenen Emulgatoren in der angegebenen Menge bereits während der Polymerisation zugegeben.

35

In Vergleichsbeispiel 1 wurde weder während, noch nach der Polymerisation Emulgator zugegeben.

H 28 09 00

Zur Testung der Klebemittel wurden folgende Testverfahren eingesetzt:

5

Bestimmung der Haftungssumme (HS):

10 Papierteststreifen (10 mm x 50 mm) wurden mit je 50 µm Schichtdicke der zu prüfenden Klebstoffe bestrichen und auf 7 verschiedene Kunststofffolien geklebt. Nach 2 Stunden Trockenzeit wurde die Teststreifen abgezogen und dabei die Haftfestigkeit wie folgt beurteilt:

1 = sehr gute Haftung, 100 % Materialausriß

2 = gute Haftung, überwiegend Materialausriß

3 = Haftung, Trennung mit Widerstand ohne Materialausriß

15 4 = keine Haftung, Abplatzen

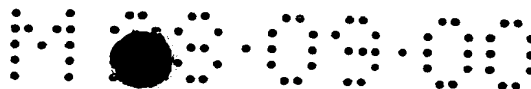
Durch Addition der 7 Beurteilungswerte wurde die Haftungssumme erhalten.

Bestimmung der Abbindegeschwindigkeit (AZG):

20 Während des Abbindevorganges eines Dispersionsklebstoffes nimmt die Festigkeit der Klebung zu. Der Abbindevorgang kann durch die Änderung der Festigkeit einer Klebfuge in Abhängigkeit von der Zeit beschrieben werden. Dazu wurde die Zeit bestimmt, bei der einer Verklebungsfläche von 1 cm² einer beschleunigungsfreien Belastung von 2 N senkrecht zur Klebfläche gerade standhält. Der Prüfvorgang wurde solange wiederholt, bis die kürzeste Abbindezeit auf ± 0.2 sec. eingegrenzt war.

Bestimmung der Wärmestandfestigkeit (Kohäsion, WSF):

30 Es wurden 6 Prüfkörper mit einer verklebten Fläche von je 9 cm² hergestellt. Dazu versah man je zwei Sperrholzstäbchen (125 mm x 30 mm x 4 mm) auf einer Länge von 30 mm mit einem Klebstoffauftrag von 100 µm Schichtdicke, lagerte diese geschlossen 1 Minute ohne Preßdruck und anschließend 30 min
35 mit einem Preßdruck von 0.2 N/mm². Die Prüfkörper wurden daraufhin 7 Tage bei 23°C und 50 % Luftfeuchtigkeit gelagert und vor der Prüfung 4 Stunden bei $70 \pm 0.5^\circ\text{C}$ in einem Umlufttrockenschrank temperiert. Nach der Lagerung wurde mit den Prüf-



körpern die Klebefestigkeit im Zug-Scher-Versuch ermittelt, wobei mit einer Zugprüfmaschine mit 50 mm/min Abzugsgeschwindigkeit die verklebten Prüfkörper auseinandergezogen und bis zum Bruch belastet wurden. Beim Bruch wurde die dabei auftretende Maximalkraft F_{Max} ermittelt. Die Klebfestigkeit T errechnet sich aus $T = F_{\text{Max}}/A$, wobei A die geklebte Prüffläche in mm^2 ist.

- Die Testergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:
- 10 Der Vergleich der Ergebnisse von Beispiel 2 bis 6 mit dem von Vergleichsbeispiel 1 zeigt, daß bereits bei geringen Mengen und nachträglichem Zusatz von Emulgator eine deutliche Verbesserung der Adhäsion (HS) erhalten wird, bei gleichzeitig allenfalls geringfügig verringerter Kohäsion (WSF).
- 15 Dieser Effekt wird besonders deutlich bei Einsatzmengen von 0.6 Gew.-% bis 1.5 Gew.-% (Beispiele 2-6, 8, 9), wobei ein Optimum bezüglich Adhäsion (HS), Abbindegeschwindigkeit (AZG) und Kohäsion (WSF) erhalten wird.
- 20 Unterhalb von 0.6 Gew.-% (Beispiel 7) erhält man keine signifikante Erhöhung der Adhäsion.
- Bei Zugabemengen von mehr als 3.0 Gew.-% (Vergleichsbeispiel 11, 15) wird zwar die Adhäsion noch verbessert, aber mit deutlich erhöhter Abbindegeschwindigkeit (AZG) und dramatischem Abfall der Kohäsion (V.bsp. 15).
- Der Vergleich von Beispiel 2 mit Vergleichsbeispiel 14 zeigt, daß die Verbesserung der Adhäsion nur bei nachträglicher Zugabe des Emulgators eintritt.

M 23.09.00

Tabelle 1:

Beispiel	Emulgator	HS	AZG	WSF
V.Bsp. 1	- - -	22	2.2	2.4
Bsp. 2	1.0 % Emulgator 1	16	2.2	2.3
Bsp. 3	1.0 % Emulgator 2	19	3.4	2.1
Bsp. 4	1.0 % Emulgator 3	16	2.6	2.0
Bsp. 5	1.0 % Emulgator 4	17	4.4	2.2
Bsp. 6	1.0 % Emulgator 5	16	2.0	2.3
Bsp. 7	0.3 % Emulgator 1	22	2.2	2.4
Bsp. 8	0.6 % Emulgator 1	21	2.2	2.3
Bsp. 9	1.5 % Emulgator 1	16	2.6	2.2
Bsp. 10	3.0 % Emulgator 1	15	4.4	2.2
V.Bsp. 11	5.0 % Emulgator 1	15	4.8	2.2
V.Bsp. 12	0.5 % Emulgator 2 einpol.	22	1.8	2.0
V.Bsp. 13	0.5 % Emulgator 1 einpol.	20	2.0	2.2
V.Bsp. 14	1.0 % Emulgator 1 einpol.	20	2.1	2.0
V.Bsp. 15	15 % Emulgator 1	7	16.1	1.1
V.Bsp. 16	1.0 % Weichmacher	20	2.0	2.4

% = Emulgatorzusatz in % Feststoff auf wässrige Dispersion;

5 HS = Haftungssumme, AZG = Abbindeggeschwindigkeit in sec, WSF =
Wärmestandfestigkeit (Kohäsion) in N/mm².

Emulgator 1 = Isotridecylethoxylat mit 15 Ethylenoxid-
Einheiten (Genapol X 150)

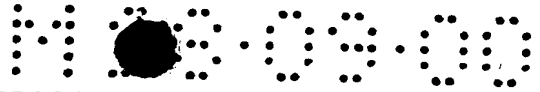
10 Emulgator 2 = Isotridecylethoxylat mit 36 Ethylenoxid-
Einheiten (Genapol X 360)

Emulgator 3 = Sulfosuccinathalbesten mit ethoxyliertem Alkohol
(Aerosol A 102)

Emulgator 4 = Diisohexylsulfosuccinat (Aerosol MA)

Weichmacher = Dibutyladipat (DBA)

15 Emulgator 5 = Isotridecylethoxylat mit 5 Ethylenoxid-Einheiten
(Genapol X 50)

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Klebemitteln mit verbesserter Adhäsion, in Form deren wässrigen Dispersionen oder in Wasser redispergierbaren Dispersionspulver, durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten und verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, der Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit verzweigten und unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide, Diene und alpha-Olefine, in Gegenwart von Polyvinylalkohol und gegebenenfalls Trocknung der damit erhältlichen Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß nach Abschluß der Polymerisation zu der Dispersion 0.3 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, ein oder mehrere Emulgatoren aus der Gruppe der anionischen, kationischen und nichtionischen Emulgatoren zugegeben werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere Zusammensetzungen mit Vinylacetat; oder Vinylacetat und Ethylen mit 40 bis 99 Gew.-% Vinylacetat und einem Ethylengehalt von 1 bis 60 Gew.-%; oder Ethylen und Vinylchlorid mit einem Ethylengehalt von 1 bis 40 Gew.-% und einem Vinylchlorid-Gehalt von 50 bis 90 Gew.-%; oder Vinylacetat und weitere Vinylester mit 30 bis 75 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierbarer Vinylester aus der Gruppe umfassend Vinyl-laurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinyl-lester einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 5 bis 11 C-Atomen, gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen; oder Styrol und Butadien mit einem Styrol-Gehalt von 10 bis 70 Gew.-%; oder Styrol und Acrylsäureester mit einem Styrol-Gehalt von jeweils 10 bis 70 Gew.-%; gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfsmonomeren, polymerisiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsmonomere nachvernetzende Comonomere wie Acrylamido-

H 2809.00

- glykolsäure, Methacrylamidoglykolsäuremethylester, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat, Alkylether von N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid und/oder vorvernetzende, mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere wie Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat, Triallylcyanurat in einer Menge von 0.05 bis 10.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere copolymerisiert werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgatoren ein oder mehrere aus der Gruppe umfassend Alkylsulfate mit 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten, Alkylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen im Alkylrest, Alkyl- und Alkylarylphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im organischen Rest, Alkylether- und Alkylaryletherphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl- oder Alkylarylrest und 1 bis 50 EO-Einheiten, Alkylpolyglykol-ether bevorzugt mit 5 bis 40 EO-Einheiten und Alkylresten mit 8 bis 20 C-Atomen, Alkylarylpolyglykoether mit 5 bis 40 EO-Einheiten und 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl- und Arylresten, Ethylenoxid/Propylenoxid (EO/PO)-Blockcopolymeren mit 5 bis 40 EO- bzw. PO-Einheiten nach Abschluß der Polymerisation zur wässrigen Dispersion zugegeben werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgatoren Nonylphenoethoxylate und Isotridecylethoxylate mit 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen, Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen im Alkylrest oder ethoxylierten Alkoholen nach Abschluß der Polymerisation zur wässrigen Dispersion zugegeben werden.

M 2 0 9 0 0

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nach Abschluß der Polymerisation 0.6 bis 1.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, Emulgator zur Dispersion zugegeben werden.

5
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von teilverseiftem Polyvinylalkohole mit einem Gehalt von 75 bis 95 Mol-%, Vinylalkoholeinheiten und einer Höppler-Viskosität von 3 bis 60 mPas erfolgt.

10
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die teilverseiften Polyvinylalkohole mit einem Gehalt von 75 bis 95 Mol-% Vinylalkoholeinheiten in Kombination mit vollverseiften Polyvinylalkoholen mit einem Hydrolysegrad von größer 95 Mol-% bis 100 Mol-% eingesetzt werden.

15
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von anionischen, kationischen oder nichtionischen Emulgatoren durchgeführt wird.

20
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von pulverförmigen Klebemitteln die mit Emulgator modifizierte, wässrige Dispersion getrocknet wird.

30
11. Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 bis 10 als Papierklebstoffe, Verpackungsklebstoffe und Buchbindeklebstoffe.

12. Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 bis 10 als Holzklebstoffe, insbesondere Parkettklebstoffe.

35
13. Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 bis 10 als Klebemittel für Fasermaterialien.

M 2809 00

14. Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 bis 10
als Klebemittel im Baubereich, insbesondere Fliesenkleber.

H. 3. 3. 3. 3.

Zusammenfassung:**Verfahren zur Herstellung von Klebemitteln mit verbesserter Adhäsion**

5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Klebemitteln mit verbesserter Adhäsion, in Form deren wässrigen Dispersionen oder in Wasser redispergierbaren Dispersionspulver, durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten und verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, der Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit verzweigten und
10 unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide, Diene und alpha-Olefine, in Gegenwart von Polyvinylalkohol und gegebenenfalls Trocknung der damit erhältlichen Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß nach Abschluß der Polymerisation zu der Dispersion 0.3 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, ein oder mehrere Emulgatoren aus der Gruppe der anionischen, kationischen und
15 nichtionischen Emulgatoren zugegeben werden.
20